

JP 2003-257484 A

published on September 12, 2003

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-257484

(P2003-257484A)

(43) 公開日 平成15年9月12日 (2003.9.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

データベース(参考)

B 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-52696(P2002-52696)

(22) 出願日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(71) 出願人 00000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 大矢 修生

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 八尾 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ13 AK01 AK02 AL02

AL06 AL12 AM03 AM04 AM07

BJ04 DJ09 DJ13 EJ03 EJ12

(54) 【発明の名称】 ポリイミド多孔質膜複合材料およびリチウムイオン電解質膜

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、耐薬品性、機械的強度に優れたポリイミドフィルムを基材とし、電解質との親和性を有するポリイミド多孔質膜複合材料および耐熱性、耐薬品性、機械的強度に優れたポリイミドフィルムを基材とし、電解質との親和性を有するリチウムイオン電解質膜を提供する。

【解決手段】 両面に貫通した非直線性細孔を有するポリイミド多孔質膜の細孔内に電解質との親和性を有する有機または無機材料を充填し、物理的および/または化学的相互作用によってその形態を保持させてなるポリイミド多孔質膜複合材料、および両面に貫通した非直線性細孔を有するポリイミド多孔質膜の細孔内にリチウムイオンを伝導する能力を持つ電解質あるいは溶解塩と相溶性を持つポリマーの前駆体となるモノマーを充填し、高分子化してなるリチウムイオン電池電解質膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】両面に貫通した非直線性細孔を有するポリイミド多孔質膜の細孔内に電解質との親和性を有する有機または無機材料を充填し、物理的および／または化学的相互作用によってその形態を保持させてなるポリイミド多孔質膜複合材料。

【請求項2】電解質との親和性を有する有機または無機材料が、電解質との濡れ性を有するポリマーの前駆体を充填し高分子化したものである請求項1に記載のポリイミド多孔質膜複合材料。

【請求項3】両面に貫通した非直線性細孔を有するポリイミド多孔質膜の細孔内にリチウムイオンを伝導する能力を持つ電解質あるいは溶融塩と相溶性を持つポリマーの前駆体となるモノマーを充填し、高分子化してなるリチウムイオン電池電解質膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミド多孔質膜を基材とするハイブリッド材料であるポリイミド多孔質膜複合材料およびリチウムイオン電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、多孔質膜内細孔に異なる物質を充填保持することによって新たな機能を発現する試みがなされている。例えば、ベースとなる多孔質膜として、セラミックスおよびポリマー系多孔質膜を用いたものが知られている。これらの多孔質膜は、耐熱性、化学的安定性、機械的物性、寸法安定性のいずれかが劣り、材料設計の自由度が少ないことが知られている。

【0003】例えば、近年高エネルギー密度、高起電力、自己放電の少ないリチウム電池のような非水電解液電池、特にリチウムイオン二次電池が開発、実用化されている。リチウムイオン二次電池の負極としては例えば金属リチウム、リチウムと他の金属との合金、カーボンやグラファイト等の炭素材料、リチウムイオンをドーピングした導電性高分子材料等が知られており、また正極としては例えばフッ化黒鉛、金属酸化物や硫化物、塩化物が知られている。また、非水電解液として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等の電解質を溶解したものが使用されている。このようなリチウムイオン二次電池の構成材料であるセパレータの役割は、正負両極の短絡を防止するとともに電池反応を阻害しないことにあり、前記有機電解液に対する耐薬品性の観点からポリオレフィン系多孔膜が使用されている。

【0004】リチウムイオン二次電池の組立工程においては、正極シート、負極シート及びセパレータを金属製の巻回ビンを用いて渦巻状に巻回する。この正極及び負極シート表面には、しばしば数 $\mu\text{m}$ 程度の凹凸が存在す

るため、多孔質フィルムを電池用セパレータとしてリチウム電池に組込むと、極板表面の凹凸によってフィルムが損傷されるという不具合が生じる場合がある。セパレータの損傷は、電池の短絡を引き起す原因となるため、フィルム強度の向上が重要な課題となっている。このような場合、ポリオレフィンを素材としたセパレータでは、高分子量化或いは架橋といった処理を施す試みがなされているが、耐熱性は十分とはいえず未だ改良の余地がある。

10 【0005】さらに、通常製造工程において二軸延伸が施されるセパレータには、幅方向に大きな熱収縮性を有するという問題点があった。また、セパレータとしてポリオレフィン系あるいはフッ素系樹脂を使用すると電解質との濡れ性（親和性）が劣り、セパレータの細孔内に電解質や溶融塩が満たされず空孔が残り、電池性能に悪影響を及ぼす場合がある。

【0006】従来より、耐熱性、耐薬品性、機械的強度に優れた高性能のガス分離膜として芳香族ポリアミド、ポリイミド-アミド、芳香族ポリイミドなどの分離膜が知られている。このような分離膜は、一方の面に緻密層を有し且つフィルム内部に数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の孔が存在した不均一構造を有する多孔質膜である。フィルム表面に形成された緻密層はガスの分離能を発現するが、このようなガス分離膜を電池用セパレータとして用いた場合には、該緻密層が電解質（イオン種等）の移動を妨げるために電池の充放電を阻害する障壁となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、耐熱性、耐薬品性、機械的強度に優れたポリイミドフィルムを基材とし、電解質との親和性を有するポリイミド多孔質膜複合材料を提供することである。また、この発明の他の目的は、耐熱性、耐薬品性、機械的強度に優れたポリイミドフィルムを基材とし、電解質との親和性を有するリチウムイオン電解質膜を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、両面に貫通した非直線性細孔を有するポリイミド多孔質膜の細孔内に電解質との親和性を有する有機または無機材料を充填し、物理的および／または化学的相互作用によってその形態を保持させてなるポリイミド多孔質膜複合材料に関する。また、この発明は、両面に貫通した非直線性細孔を有するポリイミド多孔質膜の細孔内にリチウムイオンを伝導する能力を持つ電解質あるいは溶融塩と相溶性を持つポリマーの前駆体となるモノマーを充填し、高分子化してなるリチウムイオン電池電解質膜に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

1) 電解質との親和性を有する有機または無機材料が、電解質との濡れ性を有するポリマーの前駆体を充填し高

分子化したものである上記のポリイミド多孔質膜複合材料。

【0010】この発明における両面に貫通した非直線性細孔を有するポリイミド多孔質膜は、例えばポリイミド前駆体0.3～60重量%と溶媒99.7～40重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をフィルム状に流延し、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒に接触させることによってポリイミド前駆体を析出、多孔質化した後、該ポリイミド前駆体多孔質フィルムを熱処理或いは化学処理することによって得ることができる。

【0011】前記のポリイミド前駆体とは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の好ましくは芳香族化合物に属するモノマーを重合して得られたポリアミック酸或いはその部分的にイミド化したものであり、熱処理或いは化学処理することで閉環してポリイミド樹脂とすることができる。ポリイミド樹脂とは、後述のイミド化率が約50～100%、特に80～100%の耐熱性ポリマーである。

【0012】ポリイミド前駆体の溶媒として用いる有機溶媒は、パラクロロフェノール、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ピリジン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

【0013】テトラカルボン酸成分とジアミン成分は、上記の有機溶媒中に大略等モル溶解、重合して、対数粘度(30℃、濃度;0.5g/100mL NMP)が0.3以上、特に0.5～7であるポリイミド前駆体が製造される。また、重合を約80℃以上の温度で行った場合に、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体が製造される。

【0014】ジアミンとしては、特に制限はないが、好適にはパラフェニレンジアミン(以下、p-PDAと略記することもある)、メタフェニレンジアミンなどの芳香族ジアミンが挙げられる。また、前記のジアミン成分としては、ジアミノピリジンであってもよく、具体的には、2,6-ジアミノピリジン、3,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジンなどが挙げられる。ジアミン成分は上記の各ジアミンを2種以上組み合わせて使用してもよい。

【0015】前記のテトラカルボン酸成分としては、好適にはビフェニルテトラカルボン酸成分が挙げられ、例えば3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、s-BPDAと略記することもある)、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、a-BPDAと略記することもある)が好ましいが、2,3,3',4'-又は3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、あるいは2,3,3',4'-又は3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸の塩またはそれらのエステル

化誘導体であってもよい。ビフェニルテトラカルボン酸成分は、上記の各ビフェニルテトラカルボン酸類の混合物であってもよい。

【0016】また、上記のテトラカルボン酸成分は、ビフェニルテトラカルボン酸成分の一部あるいは全部をピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)チオエーテルあるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などの芳香族テトラカルボン酸類で置き換えてもよい。またこれら芳香族テトラカルボン酸成分の一部あるいは全部を脂環族テトラカルボン酸、あるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体で置き換えてもよい。

【0017】重合されたポリイミド前駆体は、前記有機溶媒に0.3～60重量%、好ましくは1～30重量%の割合で溶解してポリイミド前駆体溶液に調製される(重合溶液をそのまま用いても良い)。また、調製されたポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は10～10000ポイズ、好ましくは40～3000ポイズである。溶液粘度が10ポイズより小さいと多孔質膜を作製した際のフィルム強度が低下するので適当でなく、10000ポイズより大きいとフィルム状に流延することが困難となるので、上記範囲が好適である。

【0018】ポリイミド前駆体溶液は、フィルム状に流延された後、例えば少なくとも片面に溶媒置換速度調整材を配した積層フィルムとされる。ポリイミド前駆体溶液の流延積層フィルムを得る方法としては特に制限はないが、該ポリイミド前駆体溶液を基台となるガラス等の板上或いは可動式のベルト上に流延した後、流延物表面を溶媒置換速度調整材で覆う方法、該ポリイミド前駆体溶液をスプレー法或いはドクターブレード法を用いて溶媒置換速度調整材上に薄くコーティングする方法、該ポリイミド前駆体溶液をTダイから押出して溶媒置換速度調整材間に挟み込み、両面に溶媒置換速度調整材を配した3層積層フィルムを得る方法などの手法を用いることができる。

【0019】溶媒置換速度調整材としては、前記多層フィルムを凝固溶媒と接触させてポリイミド前駆体を析出させる際に、ポリイミド前駆体の溶媒及び凝固溶媒が適切な速度で透過する事が出来る程度の透過性を有するものが好ましい。溶媒置換速度調整材の膜厚は5～500μm、好ましくは10～100μmであり、フィルム断面方向に貫通した0.01～10μm、好ましくは0.03～1μmの孔が十分な密度で分散しているものが好適である。溶媒置換速度調整材の膜厚が上記範囲より小さいと溶媒置換速度が速すぎる為に析出したポリイミド前駆体表面に緻密層が形成されるだけでなく凝固溶媒と

接触させる際にシワが発生する場合があるので適当でなく、上記範囲より大きいと溶媒置換速度が遅くなる為にポリイミド前駆体内部に形成される孔構造が不均一となる。

【0020】溶媒置換速度調整材としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどを材料とした不織布或いは多孔膜などが用いられ、特にポリオレフィン製の微多孔質膜を用いた際に、製造されたポリイミド多孔質フィルム表面の平滑性に優れるので好適である。

【0021】前記のポリイミド前駆体流延物は、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒と接触させることでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行う。ポリイミド前駆体の凝固溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、水等のポリイミド前駆体の非溶媒またはこれら非溶媒99.9～50重量%と前記ポリイミド前駆体の溶媒0.1～50重量%との混合溶媒を用いることができる。非溶媒及び溶媒の組合わせには特に制限はないが、凝固溶媒に非溶媒と溶媒からなる混合溶媒を用いた場合に析出したポリイミド前駆体の多孔質構造が均一となるので好適である。

【0022】多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムは、ついで熱処理或いは化学処理が施される。ポリイミド前駆体フィルムの熱処理は、溶媒置換速度調整材を取り除いたポリイミド前駆体多孔質フィルムをビン、チャック或いはピンチロール等を用いて熱収縮が生じないように固定し、大気中にて280～500℃で5～60分間行われる。

【0023】ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学処理は、脂肪酸族無水物、芳香族酸無水物を脱水剤として用い、トリエチルアミン等の第三級アミンを触媒として行われる。また、特開平4-339835号公報のように、イミダール、ベンズイミダゾール、もしくはそれらの置換誘導体を用いても良い。

【0024】ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学処理は、ポリイミド多孔質フィルムを複層構成で製造する場合に好適に用いられる。複層ポリイミド多孔質フィルムは、例えば溶媒置換速度調整材として用いるポリオレフィン微多孔膜表面をポリイミド多孔質層との界面接着性を改良するためにプラズマ、電子線或いは化学処理した後、ポリイミド前駆体溶液流延物と複層化し、凝固溶媒との接触によってポリイミド前駆体溶液流延物を析出、多孔質化し、次いで化学処理を行うことで製造することができる。複層ポリイミド多孔質フィルムの化学処理は、積層する溶媒置換速度調整材の融点或いは耐熱温度以下の温度範囲で行われることが好ましい。

【0025】熱処理あるいは化学処理したポリイミド多孔質フィルムのイミド化率は、50%以上、好ましくは75%以上である。イミド化率が50%より小さいと、加熱使用時に電池内で脱水による水分を発生させる可能

性があるため適当でない。

【0026】イミド化率は赤外吸収スペクトルを用いる方法(ATR法)により、740 $\text{cm}^{-1}$ 或いは1780 $\text{cm}^{-1}$ のイミド基の特性吸収と、内部標準としてのフェニル基の1510 $\text{cm}^{-1}$ の吸収との吸光度比を計算により求め、別に求めたイミド化率100%のポリイミドフィルムにおける対応する吸光度比との比率として百分率(%)の単位にて示した。

【0027】このようにして製造されるポリイミド多孔質フィルムは、前記製造条件の選択によっても多少異なるが、両面に貫通した非直線性細孔を有し、好適には空孔率が10～85%、平均孔径(表面開口部)が0.05～1 $\mu\text{m}$ である。空孔率が低すぎると機能が十分でなく、また大きすぎると機械的強度が悪くなる。また、平均孔径が小さすぎると有機または無機材料の充填が困難となり、平均孔径が大きすぎると機械的強度が小さくなるので好ましくない。また、該ポリイミド多孔質フィルムは単層或いは複層のいずれの構成であってもよく、フィルム全体の膜厚が5～100 $\mu\text{m}$ 、ポリイミド多孔質層の耐熱温度は200℃以上、また、105℃で8時間熱処理した際の熱収縮率は $\pm 1\%$ 以下であるものが好ましい。

【0028】この発明における電解質との親和性を有する材料として、電解質との親和性を有するポリマーの前駆体が挙げられる。

【0029】この発明のポリイミド多孔質膜複合材料およびその一例であるリチウムイオン電解質膜は、例えば、リチウム塩を含む電解質溶液がゲル化したものである。電解質溶液をゲル化させることによって、多孔質膜(フィルム)の電解質溶液の保持力が増し、リチウムイオン二次電池に用いた際の液漏れを防ぐことができ、デンドライトの抑制ができる。ゲル化の方法としては、上記電解質溶液にゲル化の可能な高分子モノマーを混合し、これを多孔質フィルム(膜)に含浸させたのちに、この高分子モノマーを反応させることでゲルを生じさせることによって行うことができる。

【0030】上記高分子モノマーとしては、アクリロニトリル、メチルメタアクリレート、ポリエチレンオキサイドジアクリレート、ポリエーテルオリゴマー等が挙げられる。また高分子モノマーのゲル化は、用いた高分子モノマーに応じて、加熱、紫外線または電子線などの高エネルギー線の照射等を、電解質溶液を含浸させた後に行うことによりなされる。

【0031】電解質溶液はリチウム塩と溶剤とを混合して得られる。リチウム塩としては $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等が挙げられる。また、溶剤としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アセトニ

トリル、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0032】この混合比としては、溶剤に対するリチウム塩の割合が、0.1~3mol/lとなるのが好ましい。0.1mol/l未満ではイオン伝導度が不足し不都合となり、3mol/lを越えるとイオン伝導度はそれ以上向上しない。

【0033】含浸方法としては、まず、上述の多孔質ポリイミドフィルムを、密封容器に入れ、10 Torr以下の真空状態にして脱気する。そして十分脱気したのちに、この密封容器内に電解質溶液を注入し、多孔質フィルムを電解質溶液中に浸漬させ、この状態で密封容器を大気圧以上（1気圧以上）に加圧する。こうすることによって多孔質フィルムの細孔内に電解質溶液を含浸（充填）させることができる。また、多岐型ポリエーテルなどの室温で液状のマクロモノマーのように、前駆体として使用可能であり重合時に溶媒が不要で反応前に直接リチウム塩を溶かすことも可能なものがある。このようなマクロモノマーを使用する場合は、上記の脱気-電解質溶液注入-膜浸漬-加圧の操作を前述のゲル化方法における反応-ゲル化操作の前に行い、その後重合、架橋反応を誘起することにより、ポリイミド多孔質膜複合電解質膜を得ることができる。

【0034】この発明においては、膜の両面に貫通した非直線性細孔であるので、電解質溶液が細孔に浸透し細孔内に多くの電解質溶液が蓄積される。この発明のポリイミド多孔質膜複合材料およびその一例であるリチウムイオン電解質膜は、リチウムイオン二次電池に用いた際には、電解質が液だれせず、かつ十分な強度を有するものであるため、デンドライトの抑制ができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例を示して詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0036】参考例1

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンとをモル比が0.998で且つ該モノマー成分の合計重量が9.5重量%になるようにNMPに溶解し、40℃、6時間重合を行ってポリイミド前駆体を得たポリイミド前駆体溶液を、鏡面研磨を施したSUS板上に流延し、媒置換速度調整材として透気度550秒/100ccのポリオレフィン製微多孔膜（宇部興産社製；UP-3025）で表面を覆い、該積層物をイソプラパノール中に9分間浸漬し、ポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行った。

【0037】析出したポリイミド前駆体多孔質フィルムを水中に15分間浸漬した後、SUS板及び溶媒置換速度調整材から剥離し、ピンテンターに固定した状態で、大気中にて450℃、20分間熱処理を行った。ポリイミド多孔質フィルムのイミド化率は82%であり、フィルム断面方向に貫通孔を有していた。得られたポリイミ

ド多孔質フィルムの膜厚、空孔率、平均孔径、熱収縮率の測定結果を次に示す。

膜厚：30 μm

空孔率：45%

平均孔径：0.18 μm

熱収縮率：0.14%

【0038】上記評価の方法は以下に従って行った。

膜厚：接触式厚み計により測定

空孔率：所定の大きさに切取った多孔質フィルムの膜厚及び重量を測定し、目付重量から空孔率を次式によって求めた。式中のSは多孔質フィルムの面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dはポリイミドの密度を意味し、ポリイミドの密度は1.34とした。

空孔率 =  $S \times d \times D / w \times 100$

【0039】平均孔径：多孔質フィルム表面の走査型電子顕微鏡写真より、50点以上の開孔部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から次式に従って孔形状が真円であるとした際の平均直径を計算より求めた。式中のSaは孔面積の平均値を意味する。

平均孔径 =  $2 \times (S_a / \pi)^{1/2}$

【0040】熱収縮率：所定の長さを目盛りを記した試料を、無拘束状態で105℃に設定したオープン中で8時間静置し、取出した後の寸法を測定した。熱収縮率は次式に従う。式中のL1はオープンから取出した後のフィルム寸法を意味し、L0は初期のフィルム寸法を意味する。

熱収縮率 =  $L_1 / L_0 \times 100$

【0041】実施例1

以下の操作は、乾燥不活性雰囲気中で行った。参考例1で得られたポリイミド多孔質膜を容器に入れ、ポリエチレングリコールジアクリレート（分子量：2000）とポリエチレングリコールモノアクリレート（分子量：400）とを6：4の重量比率で混合した前駆体混合物30重量部と四フッ化ホウ酸リチウム6重量部、1, 2-ジメトキシエタン32重量部およびγ-ブチロラクトン32重量部を混合した混合液で浸漬し、ポリイミド多孔質膜細孔内部まで該液が充分浸入するように攪拌、混合した。内部に浸入した電解質前駆体が染み出さないように膜を取り出し、電子線量6 Mradの電子線を照射して重合反応および架橋反応を行って、イオン伝導性を有するポリイミド多孔質膜複合電解質膜を作製した。得られた電解質膜は、ポリイミド多孔質膜と複合しない電解質膜と比べ物理化学的に安定であり機械強度に優れ、イオン伝導性は遜色ない値を示した。

【0042】

【発明の効果】この発明によれば、寸法安定性、耐熱性、ハンドリング性が高い複合材料が得られる。特に寸法安定性と機械的強度に優れているので、正極と負極との接合プロセスにおける作業性を大きく向上させることができる。また、この発明によれば、耐熱性のポリイミ

(6)

特開2003-257484

9

10

ド多孔質膜を使用しているため、高温においてもリチウム電池の電極の短絡が起こらず、安全性が向上したリチ

ウムイオン電解質膜が得られる。